# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-052352

(43) Date of publication of application: 26.02.1999

(51)Int.CI.

GO2F 1/1335 G<sub>02</sub>F 1/1335 GO2F 1/1335 GO2B 5/20

(21)Application number: 09-204759

(71)Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing:

30.07.1997

(72)Inventor: FUKUYOSHI KENZO

KIMURA YUKIHIRO **IMAYOSHI KOJI** 

# (54) COLOR FILTER SUBSTRATE FOR REFLECTION TYPE LIQUID CRYSTAL DISPLAY **DEVICE**

# (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain bright display on a screen and high durability and to prevent generation of display defects by successively depositing an adhesive layer, a silver alloy thin film and a color filter on a substrate in such a manner that the silver alloy thin film is formed as an electrically independent pattern and that the pattern of the silver alloy thin film is not exposed from the end face of the substrate.

SOLUTION: The substrate essentially consists of a nonalkali glass substrate 10, and a reflection film 11, a color filter 12 formed by a pigment dispersion method, an overcoat layer 13 comprising an acryl resin or the like and a transparent electrode 14 successively deposited on the substrate 10. The reflection film 11 is formed as a solid face to cover the forming region of the color filter 12 and inside from the edge of the substrate 10. The reflection film 11 has a three-layer structure comprising a mixture oxide thin film as an adhesive layer, a silver alloy thin film and a mixture oxide thin film. The mixture

oxide thin film consists of indium oxide as the base material with addition of cerium oxide, tin oxide and titanium oxide.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

25.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3482825

[Date of registration]

17.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# **CLAIMS**

# [Claim(s)]

[Claim 1] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays which is equipped with the following, and is characterized by a pattern of said silver alloy thin film not being exposed from an end face of a substrate when it liquid-crystal-cell-izes that it should consider as a liquid crystal display. At least, it is a glue line. A silver alloy thin film One pattern with which a silver alloy thin film became independent electrically about a color filter in every page in a color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays which carried out the laminating of 1 thru/or the color filter of the 2nd [or more] page one by one on a substrate

[Claim 2] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays according to claim 1 characterized by a glue line being a glue line chosen from either [at least] a metal thin film or a metallic-oxide thin film.

[Claim 3] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays according to claim 1 or 2 characterized by inserting a metallic-oxide thin film between a color filter and a silver alloy thin film.

[Claim 4] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays according to claim 1, 2, or 3 characterized by a silver alloy thin film consisting of a silver alloy which added platinum, palladium, gold, copper, or a metal chosen from from one or more sorts among nickel. [Claim 5] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by carrying out the laminating of either [at least] an overcoat layer by transparence resin, or a transparent electrode at a color filter top. [Claim 6] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by the surface or the substrate itself of a substrate being the substrate constituted with a material which does not contain alkali metals substantially.

[Claim 7] A color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by being the silver alloy thin film which enabled transparency of light from a substrate rear face by forming puncturing in a part of part which faces a pixel of a color filter.

# **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays especially about the electrode substrate used for a liquid crystal display, output display units, such as EL (electro-luminescence) display, the I/O display that inputs directly from the display screen, or a solar battery. [0002]

[Description of the Prior Art] The principal part consists of liquid crystal material by which the liquid crystal display was enclosed between the electrode board of a pair with which the electrode was generally arranged, and these electrode board. While controlling the plane of polarization of the light which the orientation condition of liquid crystal material is changed and penetrates this liquid crystal material by impressing voltage to the above-mentioned inter-electrode one, it controls that transparency and un penetrating by the polarization film, and a screen display is performed. [0003] The transparency mold liquid crystal display of a liquid crystal display which contains the light source (lamp) as a back light is common. However, these transparency mold liquid crystal display had large power consumption with the lamp for back lights, and since the time was short when it is a cell drive, it had the problem that harnessing the feature as portable [ which a liquid crystal display should have essentially ] could be being finished. For this reason, development of the liquid crystal display of the reflective (that is, lamp for back

lights is not built in) mold using outdoor daylight is active in recent years. [0004] As shown in the mimetic diagram of drawing 3, many things using the reflective film 31 and the color filter substrate 2 made into the structure which carried out the laminating of the color filter 32 one by one as a reflective mold liquid crystal display are proposed at the liquid crystal [ of the back substrates 30, such as glass ] 39, and field side which counters. In addition, according to the predetermined pattern, two or more formation of the pixel (it is only hereafter described as a pixel) of the light transmission nature by which the color filter 32 was colored R (red), G (green), B (blue), etc. is carried out. Moreover, the reflective film 31 is a certain thing, also when using as a reflector which was mentioned above and which served as the electrode. [0005] Conventionally, many aluminum thin films are used as a reflective film 31 shown in drawing 3. However, moisture and a base were easy to be corroded and aluminum had as a reflector decline in the reflection factor of light, and the problem of being easy to disconnect electrically. Moreover, aluminum has the property problem that the rate of a light reflex is low.

[0006] For this reason, using silver as a material of a reflective film is proposed. It can be said that silver is excellent in respect of the above-mentioned point, i.e.,

the reflection factor of corrosion resistance or light, as compared with aluminum (for example, silver is excellent in the reflection factor of light about 10% as compared with aluminum). However, the adhesion force of silver over substrates, such as glass and plastics, is low, and when it forms on a substrate as a silver thin film, it has the defect of being easy to separate from a substrate. Moreover, when a silver thin film is formed on a substrate with silver with high purity, it is easy to condense the silver thin film with high purity under the effect of heat or oxygen, and it also has the problem that it will seem that the silver thin film became cloudy by heat-treating.

[0007] this invention persons compensated the defect of the silver mentioned above, and have proposed the technology of offering the silver of a high reflection factor on practical use level, by Japanese Patent Application No. No. 88798 [ seven to ]. As shown in drawing 4 which expanded the B section surrounded by the dotted line in drawing 3, this technology makes the reflective film 41 the three-tiered structure which pinched the silver alloy thin film 46 with the mixed oxide thin film 45 and the mixed oxide thin film 47, and has the merit that a silver alloy thin film is protected with a mixed oxide in the surface of a silver alloy thin film for a wrap reason. [8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention As display engine performance of a reflective mold liquid crystal display. the brightness of the "white" in the case of a screen display is raised as one of the most important points. In order to make "white" bright, when not impressing voltage, the display mode of liquid crystal The light which carried out incidence to the display penetrates liquid crystal material, the transmitted light reflects by the reflective film 31, and the display screen is visible to "white." It is desirable to form like a mirror the reflective film 31 which considers as the so-called no MARI White mode, and reflects light in the shape of whole surface solid (in namely, the condition of being connected electrically altogether). A "white" numerical aperture at this time It is defined as being 100%. [0009] Moreover, display grace with an expensive liquid crystal display is searched for, and, for this reason, the demand of the improvement in resistance of a reflective film is also increasing in the reflective mold liquid crystal display in recent years. That is, when the resistance of a reflective film is inferior, it is for the defect of silverfish etc. to occur on a reflective film with the moisture in a circumference ambient atmosphere (moisture) etc., for a display defect, an open circuit of an electrode, etc. to arise, and for display grace to fall. [0010] However, in order use as an

electrode the silver alloy thin film which is a reflective film and to carry out patterning to the shape of a stripe in the technology by this invention person's above-mentioned proposal, the light reflex section decreases, and it is a "white" numerical aperture. It was that in which does not reach to 100%, but serves as 85 - 90% of numerical aperture, and "white" brightness is inferior. Moreover, also in the point of resistance, it cannot say that the engine performance demanded in recent years is fully satisfied, for example, the defect of silverfish etc. occurs at the edge of a reflective film etc., and a display defect, an open circuit of an electrode, etc. arise. [0011] This invention was made in view of the above mentioned trouble, and the place made into the technical problem is to offer at least the color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays with which resistance is high and a display defect cannot happen easily possible [a bright screen display] in the color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays which carried out the laminating of a glue line, a silver alloy thin film, and 1 thru/or the color filter of the 2nd [or more] page one by one on the substrate.

# [0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquire wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. Consequently,

its attention is paid to an edge of a color filter substrate. Because, in the conventional color filter substrate, as shown in drawing 4 mentioned above, the silver alloy thin film 46 which is one component of the reflective film 41 is exposed from an end face of a color filter substrate. For this reason, in the condition which shows in drawing 4, this invention persons find out that the interfaces 48 and 49 of the mixed oxide thin films 47 and 45 and the silver alloy thin film 46 corrode, and the poor adhesion force between these layers arises with moisture in a circumference ambient atmosphere (moisture). Moreover, when setting to contact of a help or a color filter substrate manufacturing process, and alkali (alkali metals) has adhered to a color filter substrate and it remains with the lack of rinsing after alkali cleaning etc., it also finds this invention persons that it is easier to produce the poor adhesion force between layers mentioned above. [0013] this invention persons are examining a mechanism of a reaction which an interface of said mixed oxide thin films 47 and 45 and the silver alloy thin film 46 corrodes, and omit identification of a resultant produced in the case of corrosion. However, in this interface 48 and 49 parts, a near condition which forms a hydrate by silver oxidizing and a mixed oxide being returned to coincidence supposes that it

is clear so that it may mention later. [0014] A reaction in this interface advances from a pattern edge of the silver alloy thin film 46 exposed to the open air. Moreover, although it does not progress quite slowly [a reaction] and rapidly, since even the seal section which closes liquid crystal material is reached as time amount passes, seal reinforcement of the closure of liquid crystal falls in that case, and it is not desirable on actuation of a liquid crystal display.

[0015] this invention persons propose a color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays it was made for an edge (edge) of a pattern of a reflective film not to expose from a substrate end face, when liquid crystal material is enclosed between electrode boards of a pair in which it liquid-crystal-cell-ized that it should consider as a liquid crystal display, namely, an electrode was arranged from the above point. [0016] Namely, invention concerning claim 1 sets a glue line, a silver alloy thin film, and 1 thru/or a color filter of the 2nd [ or more ] page at least to a color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays which carried out the laminating one by one on a substrate. A silver alloy thin film consists of one pattern which became independent electrically about a color filter in every page, and when it liquid-crystal-cell-izes that it should consider as a liquid crystal display, it is characterized by a pattern of said silver alloy thin film not being exposed from an end face of a substrate. [0017] In addition, as mentioned above, even if the number of color filters formed on a substrate in a color filter substrate of this invention is one, they are good also as multiple attachment in consideration of productivity etc. When multiple attachment of the color filter is carried out on a substrate, it is a color filter and abbreviation same size, and a silver alloy (for example, it considered as shape of whole surface solid) thin film used as one electrically connected pattern is formed on a color filter, and the same number and a substrate so that each color filter may be faced.

[0018] When it is the color filter substrate which carried out multiple attachment of the color filter, a substrate with which a TFT (thin film transistor) matrix carried out multiple attachment, and was formed like a color filter is piled up so that each color filter and TFT (thin film transistor) matrix may face, and enclosure closure of the liquid crystal is carried out among these substrates after an appropriate time. Cutting and division are performed so that a color filter and a TFT (thin film transistor) matrix which faced may serve as a set after the enclosure closure of liquid crystal, and each liquid crystal cell is obtained.

[0019] As shown in <u>drawing 1</u> later mentioned at the time of this cutting and division, it becomes the chief aim of this invention not to expose an edge (edge) of a pattern with an effective silver alloy thin film from the fracture surface of a substrate. In addition, "an effective pattern" mentioned above is for example, a whole surface solid pattern which faced a color filter pattern, i.e., the screen-display section, and which consists of a silver alloy thin film. That is, it can be said that it was formed that it should consider as a standard of manufacture at the time of manufacture of a color filter substrate, for example, they may be exposed from the fracture surface of a substrate as long as the alignment mark 15 for alignment, 15', a pattern for precision called a vernier, or patterns, such as a cutting line, have been independent of "an effective pattern" mentioned above electrically. [0020] As mentioned above, it is desirable to use a silver thin film thru/or a silver alloy thin film as a reflective film in respect of a reflection factor of light. However, a thin film of these silver system does not have enough adhesion force to a substrate which consists of glass, plastics, etc. For this reason, this invention persons find out that what is necessary is to form beforehand a metal thin film with adhesion force to a substrate, or a metallic oxide thin film on a substrate, and just to form a silver alloy thin film after an appropriate time for improvement in adhesion of a silver alloy thin film to a substrate.

[0021] That is, invention concerning claim 2 is characterized by said glue line being a glue line chosen from either [ at least la metal thin film or a metallic oxide thin film. [0022] A glue line may be formed as a metal thin film with refractory metals, such as aluminum, an aluminium alloy, a nickel chromium alloy, a Magnesium alloy, titanium, and a tantalum, or these alloys. Or a glue line may be formed as a thin film with metallic oxides, such as indium oxide, tin oxide, an aluminum oxide, a zinc oxide, and titanium oxide, or mixture of these metallic oxides. Furthermore, you may form with a metal nitride. [0023] Generally, a silver thin film or a silver alloy thin film forms a silver sulfide in the surface, and has a discoloration provoking and the defect of being easy to get damaged softly. It is desirable to form a transparent metallic oxide film on a silver alloy thin film in order to compensate this, and to protect a silver alloy thin film. [0024] Therefore, invention concerning claim 3 is characterized by inserting a metallic-oxide thin film between a color filter and a silver alloy thin film. [0025] Transparently, a metallic-oxide thin film formed on a silver alloy thin film will not be especially limited, if there are few effluents of ionicity. For example, periodic table 4a of an element A group and 5a A group and 3b A group and 4b You may be a group, an oxide of Zn (zinc),

or the mixed oxide of these oxides. It can be said that a mixed oxide which added an oxide of high refractive indexes, such as cerium oxide and titanium oxide, to oxides, such as indium oxide, tin oxide, and a zinc oxide, also especially in it is suitable.

[0026] As for a metallic oxide used for this invention, it is desirable that it is an amorphous-like metallic-oxide thin film without crystal grain in order to avoid grain boundary diffusion of silver by metallic-oxide thin film (silver tends to move in a grain boundary and the surface of a metallic oxide).

[0027] Moreover, in a configuration which a silver thin film and a metallic-oxide thin film contact, as a result of a mothball or a test among \*\* (it can set under an elevated temperature and a highly humid condition), an interface of a silver thin film and a metallic-oxide thin film becomes weak, and this invention persons find out that there is orientation to become easy to separate. Thereby, to a moisture (moisture) pan, silver oxidizes in an interface of silver and an oxide under existence of alkali metals (an electron is emitted), and this invention persons judge that it is clear that a metallic oxide is influenced, while this is accompanied by complicated reaction. Therefore, it is important to control silver electron emission, when raising the resistance of a reflective film, and this invention persons find out that it is

effective to use a silver alloy thin film which added a metal with a work function higher than silver to silver from this viewpoint.

[0028] AGNE PERIODIC According to TABLE (element periodic table), a silver work function is 4.28eV and, as for 4.47eV and gold, it is [copper] desirable similarly that 4.58eV and nickel are 5.29eV for 4.84eV and palladium, and 4.82eV and platinum (platinum) add a high metal of a work function from these silver to silver. however, a total amount of a metal which decline in a rate of a light reflex of a silver alloy thin film is conspicuous, and noble metals, such as gold, platinum, and palladium, are expensive, and will be added to silver since effect is large also in cost if a total amount of a metal added to these silver exceeds 5at(s)% (atomic ratio) -- 5at(s)% (atomic ratio) -- the following is desirable. [0029] That is, invention concerning claim 4 is characterized by a silver alloy thin film consisting of a silver alloy which added platinum, palladium, gold, copper, or a metal chosen from from one or more sorts among nickel.

[0030] As mentioned above, in a configuration which a silver thin film and a metal thin film contact, existence of moisture and alkali metals has very bad effect on a reflective film. For this reason, it can be said that it is desirable to cover a reflective film with an overcoat layer by transparence resin, or a transparent

electrode formed in ITO (mixed oxide of indium oxide and tin oxide) so that a reflective film may be exposed and moisture may not be contacted as one of the policies which press down deterioration of a reflective film. [0031] That is, invention concerning claim 5 is characterized by carrying out the laminating of either [ at least ] an overcoat layer by transparence resin, or a transparent electrode on a color filter. [0032] Subsequently, invention concerning claim 6 is explained to below. this invention persons have found out experientially that moisture resistance is inferior in a direction of a reflective film which used soda glass containing alkali metals as a substrate by case where a reflective film is formed by using soda glass containing alkali metals as a substrate, and case where a reflective film is formed by using as a substrate alkali free glass (for example, the Corning, Inc. make, 7059 material) which does not contain alkali metals. Consequently, this invention persons surmise that alkali metals contained in a substrate affect the resistance of a reflective film.

[0033] this invention persons perform a test described below so that they may confirm this guess. First, as soda glass containing alkali metals is used as a glass substrate and shown in drawing 11, the reflective film 11 of a three-tiered structure is formed on a glass substrate,

and the thin film X diffraction data 71 in which a crystallized state of the reflective film 11 is shown is shown in drawing 7. the reflective film 11 -- mentioning later (example) ·· similarly, it forms by the sputtering method and is considering as 3 lamination which pinched the silver alloy thin film 26 with the mixed oxide thin film 25 and the mixed oxide thin film 27. Moreover, by using indium oxide as a base material, the mixed oxide thin films 25 and 27 added cerium oxide, tin oxide, and titanium oxide, and the presentation is the metallic element conversion except oxygen, and they made tin and titanium 1 - 0.5at% (atomic ratio) for a cerium 32at(s)% (atomic ratio). moreover, a silver alloy - silver - gold - 1at% (atomic ratio) and copper 0.5at% (atomic ratio) -- it adds respectively.

[0034] Subsequently, it is temperature to the substrate 50 in which the above mentioned reflective film 11 was formed. 120 degrees C, humidity 100%, a pressure cooker test (PCT) left in an ambient atmosphere of two atmospheric pressures for 10 hours is performed, and the thin film X diffraction data 72 in which a crystallized state of the reflective film 11 of a three-tiered structure after PCT is shown is shown in drawing 7. In addition, in drawing 7 and a graphical representation of drawing 8 mentioned later, a horizontal axis shows angle-of-diffraction 2of X-ray theta (degree), and an axis of ordinate shows

diffraction reinforcement (CPS). [0035] By the thin film X diffraction data 71 in which a crystallized state of a reflective film in front of PCT is shown. although a gently-sloping peak is observable, a remarkable peak is not accepted and it cannot be said that crystallization is progressing to a reflective film, so that drawing 7 may show. By the thin film X diffraction data 72 in which a crystallized state of a reflective film after PCT is shown, it turned out to it that the clearly remarkable peak 73 (dotted line section in drawing 7) has appeared by using theta as an angle of diffraction in the neighborhood 2theta becomes 28 degrees, and a certain crystal object is made into a reflective film.

[0036] Then, this invention persons perform a test described further below as a check test as a crystal object made to generate the remarkable peak 73 supposing alkali metals.

[0037] That is, it is temperature about nitric-acid indium powder. It heat-treats at 400 degrees C for 3 hours, the thin film X diffraction data 81, and a nitric-acid indium and a sodium hydroxide (NaOH) after considering as indium oxide (In 2O3) are mixed, and the thin film X diffraction data 82 after heat-treating at temperature of 400 degrees C similarly with having mentioned above into this mixture for 3 hours is obtained. The thin film X diffraction data 81 obtained from

an indium oxide (In 2O3) simple substance and the thin film X diffraction data 82 obtained from mixture of a nitric acid indium and a sodium hydroxide (NaOH) are set and described in drawing 8.

[0038] It is in agreement with the remarkable peak 73 of the thin film X diffraction data 72 with which the peak 83 (dotted line section in drawing 8) with mixture of a nitric-acid indium and a sodium hydroxide (NaOH) remarkable in the neighborhood 2theta becomes 28 degrees has appeared, and showed this to drawing 7 so that more clearly than drawing 8. From this, a remarkable peak of the thin film X diffraction data 72 of drawing 7 is judged to be what appeared by crystallization of Na (sodium) compound.

[0039] From the above test etc., this invention persons find out that alkali metals melt and a broth and alkali metals are spread on a reflective film from a substrate at a basis of moisture in a circumference ambient atmosphere (moisture), when a substrate which supports a reflective film contains alkali metals (for example, when a substrate is soda glass containing Na (sodium) which is alkali metals). Furthermore, if alkali metals are spread on a reflective film, migration will be caused in a silver alloy thin film with which alkali metals constitute a reflective film, a reflective film will be destroyed as a result, and this invention persons will find out producing defects, such as silverfish and exfoliation. [0040] For this reason, if this invention persons do not contain alkali metals in a pan with which a substrate which supports a reflective film hardly contains alkali metals at all preferably, even if moisture (moisture) is in a circumference ambient atmosphere of a substrate, they think that a defect of silverfish etc. does not arise on a reflective film, namely, the moisture resistance of a reflective film improves on it, and result in this invention.

[0041] That is, invention concerning claim 6 is characterized by the surface or the substrate itself of a substrate being the substrate constituted with a material which does not contain alkali metals substantially. For example, it is more desirable than soda glass containing alkali metals, such as Na (sodium), to use alkali free glass which is called 7059 material and 1737 material for example, by Corning, Inc. and which does not contain alkali metals as a substrate used for this invention.

[0042] Subsequently, a color filter substrate of this invention can also be used for a rear face of a substrate by making thickness of a silver alloy thin film thin as a transflective type color filter substrate which allotted the light source. However, in this case, since thickness of a silver alloy thin film is thin, light from a substrate rear face

penetrates by part (non-opening) which is a pixel and which is not formed, without being shaded with a silver alloy thin film. This accumulates, if a liquid crystal display incorporating a color filter substrate made into the above mentioned transflective type in a dark room is used. the transmitted light from non-opening will be conspicuous, and display grace of a liquid crystal display will fall. [0043] For this reason, they propose preparing puncturing in a silver alloy thin film part which faced a center-section field of each pixel while they thicken thickness of a silver alloy thin film, in order that this invention persons may lose the transmitted light of non-opening and may secure color purity, when using a color filter substrate of this invention as a transflective type color filter substrate.

[0044] Therefore, invention concerning claim 7 is characterized by being the silver alloy thin film which enabled transparency of light from a substrate rear face by forming puncturing in a part of part which faces a pixel of a color filter. In addition, when manufacturing a color filter substrate as a reflective mold or a transparency mold according to an operating environment of a liquid crystal display incorporating a color filter substrate, it becomes possible by adjusting magnitude of puncturing, a location, etc. suitably to change into a reflective mold or a transparency mold

easily.

[0045] In this invention, the laminating of the transparent electrode which consists of ITO (mixed oxide of tin oxide and indium oxide) may be carried out as a component of a color filter substrate. After this transparent electrode forms membranes in the shape of whole surface solid with the SUPARRINGU method or vacuum deposition, it may be formed in a predetermined pattern with well-known means, such as the photolithography method, or may be formed in a predetermined pattern configuration using the mask sputtering method. In addition, in a color filter substrate for . liquid crystal displays using a horizontal electric-field method called IPS, it is not necessary to form the above mentioned transparent electrode. Moreover, it is also possible to change into a transparent electrode and to use a reflective film as a drive electrode by the side of common. At this time, the above-mentioned transparent electrode may be omitted by forming a color filter and an overcoat thinly.

[0046] A possible substrate of using for this invention may be a substrate colored not only a transparent substrate but white or other colors. Furthermore, semiconductor devices, such as an electrical circuit, a solar battery, a silicon wafer and an amorphous silicon, polish recon, and MIM (diode element), may be formed in the substrate itself. Moreover,

optical functional films, such as a polarizing plate containing elliptically polarized light, lambda/4 wavelength plate, a phase contrast film, a dispersion film of light, a micro lens, a diffraction grating, or a hologram, may be formed indirectly or directly on a reflective film. [0047]

[Embodiment of the Invention] Below, the example of the operation gestalt of this invention is explained at details. As shown in <example 1> drawing 1, the color filter substrate 1 for reflective mold liquid crystal displays concerning this example 1 Thickness The reflective film 11 by which the laminating was carried out one by one on the 0.7mm alkali-free-glass substrate 10 (the Corning, Inc. make, 1737 material). The color filter 12 formed by the well-known pigment content powder method etc., the overcoat layer 13 by acrylic resin etc., and thickness The principal part is constituted by the 140nm transparent electrode 14. Here, based on the main point of this invention, at least, the reflective film 11 forms the formation field of a color filter 12 in the shape of whole surface solid so that it may become a method of a wrap, and the inside [edge of a substrate 10]. In addition, near the edge of a color filter substrate, the alignment mark 15 for alignment which became independent of the reflective film 11, and 15' are formed, and this is formed in coincidence in the case of formation of

the reflective film 11.

[0048] Drawing which expanded the A section surrounded by the dotted line of drawing 1 is drawing 2. As shown in drawing 2, the reflective film 11 concerning this example 1 was made into 3 lamination formed with the mixed oxide thin film 25 (35nm of thickness) which is a glue line, the silver alloy thin film 26 (thickness 150nm), and the mixed oxide thin film 27 (70nm of thickness). In addition, by using indium oxide as a base material, the mixed oxide thin films 25 and 27 added cerium oxide, the tin oxide, and titanium oxide, and the presentation is the metallic element conversion except oxygen, and they made tin and titanium 1 · 0.5at% (atomic ratio) for the cerium 32at(s)% (atomic ratio). moreover, a silver alloy -- silver -- platinum 0.5at% (atomic ratio) and gold -- 1at% (atomic ratio) and copper - 1at% (atomic ratio) - it adds respectively.

[0049] A sputtering system is used for the reflective film 11, and it is a vacua. Heat treatment (annealing treatment) which carries out a laminating continuously at the substrate temperature of 100 degrees C or less, and heats the reflective film 11 at the formation back and the temperature of 300 degree C on a substrate 10 for 1 hour is performed to a substrate. After an appropriate time, by well-known technique, laminating membrane formation of a color filter 12, the overcoat layer 13, and the

transparent electrode 14 was carried out one by one on the reflective film 11, and the color filter substrate 1 concerning this example 1 was obtained. [0050] To the inside of the elevated temperature which made the color filter substrate 1 of this example 1 the temperature of 60 degrees C, and 95% of humidity, and a highly humid ambient atmosphere Although it was left for 500 hours, on the reflective film 11, change of appearance was not produced at all, and the defect of silverfish etc. was not generated. Moreover, when the rate of a light reflex of the reflective film 11 was measured before formation of a color filter 12, the rate of a light reflex was as good as 90% or more, and was that which is satisfactory practically. [0051] In addition, in this example 1, although the laminating of the mixed oxide thin film 27 was carried out on the silver alloy thin film 26, the mixed oxide thin film 27 may be omitted. Moreover, although the reflective film 11 of this invention can be made into the pattern configuration for which it asks by etching with the etching reagent of a sulfuric-acid system etc. after forming in the substrate 11 whole surface using the well-known photolithography method in 3 lamination, it may form the reflective film 11 made into the pattern configuration for which it asks using the mask sputtering method using the metal mask which has a predetermined opening pattern.

[0052] The color filter substrate 1 concerning [ as shown in <example 2> drawing 9 this example 2 is thickness. The reflective film 91 by which the laminating was carried out one by one on the 0.7mm alkali-free-glass substrate 90 (the Corning, Inc. make, 1737 material), the color filter 92 formed by the well-known pigment content powder method, the overcoat layer 93 by acrylic resin, and thickness The principal part is constituted by the 140nm transparent electrode 94. In addition, the reflective film 91 concerning this example 2, a color filter 92, the overcoat layer 93, and a transparent electrode 94 make the same the example 1 mentioned above, a configuration and the quality of the material, and the formation method. [0053] The round puncturing 95 with a diameter [equivalent to about 5% of the effective area of each pixel ] of 40 micrometers is opened in reflective film 91 part which faces the center section of each pixel of a color filter 92 in this example 2, and the light irradiated from the rear face of a substrate 90 enables it to penetrate puncturing 95 here. In addition, in this example 2, after forming the reflective film 91 made into 3 lamination all over substrate 90, in case it considers as the pattern configuration which etches with the etching reagent of a sulfuric acid system, and asks for the reflective film 91 using the well-known photolithography method, puncturing 95

is also formed in coincidence by etching. Moreover, the plan which looked at the color filter substrate 1 of above mentioned this example 2 from the color filter 92 side is drawing 10, and the round puncturing 95 prepared in the reflective film 91 is shown near the center section of each pixel. In addition, the configuration of puncturing 95 prepared in the reflective film 91, magnitude, and a location can be adjusted, and may be suitably set up according to the use use of the color filter substrate 1. [0054] < Example of a comparison > Subsequently to the following, the example of a comparison of the color filter substrate of this invention and the conventional color filter substrate is described for reference. [0055] In this example of a comparison, a reflective film is formed per each substrate using two kinds of substrates of the alkali-free-glass substrate 51 which does not contain alkali metals, and the alkali glass substrate 61 containing alkali metals. [0056] That is, soda glass is used as an alkali-free-glass substrate 51 as an alkali glass substrate 61 which contains alkali metals for quartz glass again. Laminating formation of the reflective film 11 of the 3 same lamination is carried out with having described in the example 1 mentioned above to each substrate, patternizing of a reflective film,

annealing treatment, etc. are performed

at the same production process as the above mentioned example 1 after an appropriate time, and two kinds of reflective films 11 with which substrates differ are obtained. in addition, this example of a comparison - setting - a silver alloy - silver - gold - 1at% (atomic ratio) and copper 0.5at% (atomic ratio) -it considered as the presentation added respectively and the presentation of a mixed oxide thin film was made to be the same as that of the above-mentioned example 1. Moreover, in this example of a comparison, since the reflected light will become strong and it will be hard coming to observe it if thickness of a silver allov thin film is thickened, thickness of a silver alloy thin film is made thin with 14nm, and a silver alloy thin film is pinched with the mixed oxide thin film of 35nm of thickness.

[0057] Subsequently, it is temperature about the reflective film (reflective film concerning the color filter substrate of this invention) which uses quartz glass as a substrate 51. 120 degrees C, humidity The drawing in which it is left for 10 hours in the heat-and-high-humidity high-pressure tester set to pressure 2 atm, and the configuration of the reflective film after neglect is shown typically is drawing 5 100%. Moreover, it is temperature similarly about the reflective film which used alkali glass as the substrate 61. 120 degrees C, humidity The drawing in which it is left for 10

hours in the heat-and-high-humidity high-pressure tester set to pressure 2 atm. and the configuration of the conventional reflective film after neglect is shown typically is drawing 6 100%. in addition, reflective film which drawing 5 and drawing 6 show the plan which expanded partially the reflective film part patternized for example, in the shape of a stripe (1000 times), and patternized them 11a - and - Glass substrate 51 (glass side 60) which became a substrate from between 11b And glass substrate 61 (glass side 70) It exposes and is visible. In addition, although the cross section in the X-X' line of drawing 6 serves as drawing 11 and abbreviation identitas, the cross section of drawing 5 serves as abbreviation identitas similarly. [0058] As shown in drawing 5, with the reflective film of this invention, it is a reflective film. Change is not looked at by the pattern edge 53 section of 11a and 11b. however - the reflective film which used as the substrate 61 the alkali glass shown in drawing 6 - reflective film the alkali metals into which the pattern edge 63 section of 11a and 11b began to melt from soda glass - deterioration - being generated · \*\*\*\* · silverfish · the defect of a \*\* is produced.

[0059] this invention persons -- silverfish -- analysis by SIMS was performed in the pattern edge 63 section which the defect of a \*\* had produced, consequently alkali metals, such as Na (sodium), K

(potassium), and calcium (calcium), were concentrated and detected to the mixed oxide surface and the interface of a mixed oxide thin film and a silver alloy thin film. [0060]

[Effect of the Invention] As mentioned above, it becomes possible to offer the color filter substrate for reflective mold liquid crystal displays which is a high reflection factor and has high-reliability from the reflective film using aluminum by this invention. That is, since the edge (edge) of the silver alloy thin film which constitutes a reflective film is not exposed to the open air, deterioration of the reflective film under the moisture in a circumference ambient atmosphere (moisture) or the effect of alkali metals is prevented, and the resistance of a color filter substrate improves sharply. [0061] Moreover, by the reflective film using conventional aluminum, since aluminum dissolved with an alkaline solution, in the manufacturing process of a color filter substrate, there was various constraint ·· washing which used the alkaline solution before formation of a color filter cannot be performed. However, since a silver alloy thin film is used and the silver alloy thin film is protected, constraint by such alkali is canceled, and after forming a reflective film, the reflective film concerning this invention becomes possible [shifting to a production process convenient ], after forming a color filter, and has the merit of productive efficiency and productivity improving.

[0062] Furthermore, in addition, if the laminating of the organic materials, such as a color filter, is carried out on a reflective film when a reflective film is aluminum, the rate of a light reflex of a reflective film will fall due to the refractive index of an organic material. However, in this invention, in order to use a silver alloy thin film for a reflective film, even if it carries out the laminating of the organic materials, such as a color filter, on a reflective film, it is not influenced of an organic material but it can be said that this invention is excellent practically that decline in the rate of a light reflex does not arise etc. [0063]

#### **DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Cross-section explanatory drawing showing one example of the color filter substrate of this invention.

[Drawing 2] Cross-section explanatory drawing showing the important section of one example of the color filter substrate of this invention.

[Drawing 3] Cross-section explanatory drawing showing the important section of an example of the reflective mold liquid crystal display using the conventional color filter substrate.

[Drawing 4] Cross-section explanatory

drawing showing the important section of an example of the conventional color filter substrate.

[Drawing 5] The enlarged view showing the situation after carrying out a resistance test to the color filter substrate of this invention.

[Drawing 6] The enlarged view showing the situation after carrying out a resistance test to the conventional color filter substrate.

[Drawing 7] The graphical representation showing an example of X diffraction data. [Drawing 8] The graphical representation showing other examples of X diffraction data.

[Drawing 9] Cross-section explanatory drawing showing other examples of the color filter substrate of this invention.

[Drawing 10] The plan showing the important section of other examples of the color filter substrate of this invention.
[Drawing 11] Cross-section explanatory drawing showing an example of the reflective film formed on soda glass.

# [Description of Notations]

4	0	$\alpha$	C-14	. 1
T	z	 Color	niter	substrate

<sup>10, 30, 40, 50, 51, 61, 90 ..</sup> Substrate

- 12, 32, 92 ...... Color filter
- 13, 33, 43, 93 ...... Overcoat layer
- 14, 34, 36, 94 ...... Transparent electrode
- 15 ..... Alignment mark
- 25, 27, 45, 47 ...... Mixed oxide thin film
- 26 46 ..... Silver alloy thin film
- 35 ..... TFT element

37 Polarization film
38 Optical control film
39 Liquid crystal
48 49 Interface
53 63 Pattern edge
60 70 Glass side
71, 72, 81, 82 X diffraction data
73 83 Peak
95 Puncturing

<sup>11, 31, 41, 91 ......</sup> Reflective film

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平11-52352

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

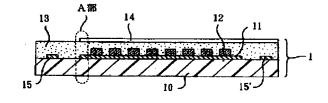
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	FΙ				
G 0 2 F	1/1335	505	G 0 2 F	1/1335	505		
		5 2 0			5 2 0		
G 0 2 B	5/20	101	G 0 2 B	5/20	101		
			審査請求	未請求	請求項の数 7	OL	(全 10 頁)
(21) 出願番号		特願平9-204759	(71)出顧人		193 孙株式会社		
(22)出顧日		平成9年(1997)7月30日		東京都	台東区台東1丁	35番1	号
			(72)発明者	福吉(	建蔵		
				東京都市	台東区台東1丁	目5番1	号 凸版印
				刷株式	会社内		
			(72)発明者	木村	幸弘		
				東京都	台東区台東 1 丁	目5番1	号 凸版印
				馴株式:			
			(72)発明者				
					· 台東区台東1丁	目5番1	号 凸版印
				刷株式		<b>-</b> -	

# (54) 【発明の名称】 反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板

#### (57)【要約】

【課題】反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板において、明るい画面表示が可能であり、かつ、耐性が高く表示欠陥が起こり難い反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板を提供する。

【解決手段】少なくとも、接着層と、銀合金薄膜と、1ないし2面以上のカラーフィルタとを、基板上に順次積層した反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板において、1面毎のカラーフィルタにつき、銀合金薄膜が電気的に独立した1個のパターンよりなり、かつ、液晶表示装置とすべく液晶セル化した際、基板の端面より前記銀合金薄膜のパターンが露出しないことを特徴とする反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板。



1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、接着層と、銀合金薄膜と、1 ないし2面以上のカラーフィルタとを、基板上に順次積 層した反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板におい て、1面毎のカラーフィルタにつき、銀合金薄膜が電気 的に独立した1個のパターンよりなり、かつ、液晶表示 装置とすべく液晶セル化した際、基板の端面より前記銀 合金薄膜のパターンが露出しないことを特徴とする反射 型液晶表示装置用カラーフィルタ基板。

膜の少なくとも一方より選択される接着層であることを 特徴とする請求項1に記載の反射型液晶表示装置用カラ ーフィルタ基板。

【請求項3】カラーフィルタと銀合金薄膜との間に、金 属酸化物薄膜を挿入したことを特徴とする請求項1また は2に記載の反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基 板。

【請求項4】銀合金薄膜が、白金、パラジウム、金、銅 あるいは、ニッケルのうちから1種以上選択された金属 を添加した銀合金よりなることを特徴とする請求項1、 2または3に記載の反射型液晶表示装置用カラーフィル タ基板。

【請求項5】カラーフィルタ上に、透明樹脂によるオー バーコート層あるいは、透明電極の少なくとも一方を積 層したことを特徴とする請求項1、2、3または4に記 載の反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板。

【請求項6】基板の表面あるいは、基板そのものが、実 質的にアルカリ金属元素を含まない材料により構成され た基板であることを特徴とする請求項1、2、3、4ま たは5に記載の反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基 30

【請求項7】カラーフィルタの画素と相対する部位の一 部に開孔を形成することにより、基板裏面からの光の透 過を可能とした銀合金薄膜であることを特徴とする請求 項1、2、3、4、5または6に記載の反射型液晶表示 装置用カラーフィルタ基板。

# 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置や、 EL (エレクトロ・ルミネッセンス) 表示装置等の出力 40 表示装置、あるいは、表示画面から直接に入力を行う入 出力表示装置、または、太陽電池等に使用される電極基 板に関し、特に、反射型液晶表示装置用のカラーフィル タ基板に係わる。

### [0002]

【従来の技術】液晶表示装置は、一般に、電極が配設さ れた一対の電極板と、これら電極板間に封入された液晶 物質とでその主要部が構成されている。上記電極間に電 圧を印加することにより液晶物質の配向状態を変化させ てこの液晶物質を透過する光の偏光面を制御すると共

に、偏光フィルムによりその透過、不透過を制御して画 面表示を行うものである。

【0003】液晶表示装置は、バックライトとして光源 (ランプ) を内蔵する透過型液晶表示装置が一般的であ る。しかし、これら透過型液晶表示装置は、バックライ ト用ランプによる消費電力が大きく、電池駆動の場合は 使用時間が短いため、本来液晶表示装置が有すべき携帯 用としての特徴を活かしきれていないという問題があっ た。このため、近年、外光を利用する(すなわち、バッ 【請求項2】接着層が、金属薄膜あるいは金属酸化物薄 10 クライト用ランプを内蔵しない) 反射型の液晶表示装置 の開発が活発となっている。

> 【0004】反射型液晶表示装置として、例えば図3の 模式図に示すように、ガラス等の背面基板30の液晶39と 対向する面側に、反射膜31および、カラーフィルタ32を 順次積層した構造としたカラーフィルタ基板2を用いる ものが多く提案されている。なお、カラーフィルタ32 は、例えばR(赤)、G(緑)、B(青)等に着色され た光透過性の画素(以下、単に画素と記す)が、所定の パターンに従って複数形成されているものである。ま 20 た、反射膜31は、前述した、電極を兼ねた反射電極とし て用いる場合もあるものである。

【0005】従来、図3に示す反射膜31として、アルミ ニウム薄膜が多く使用されていたものである。しかし、 アルミニウムは、水分や塩基により腐蝕され易く、反射 電極として、光の反射率の低下や、電気的に断線しやす いという問題があった。また、アルミニウムは光反射率 が低いという特性的な問題があるものである。

【0006】このため、反射膜の素材として銀を用いる ことが提案されているものである。銀は、アルミニウム と比較すると、上記の点、すなわち、耐腐蝕性や光の反 射率の点で優れているといえる(例えば、銀はアルミニ ウムと比較して光の反射率が、およそ10%程度優れ る)。しかし、銀は、ガラスやプラスチックといった基 板に対する密着力が低く、銀薄膜として基板上に形成し た場合、基板より剥がれ易いといった欠点があるもので ある。また、純度の高い銀にて、基板上に銀薄膜を形成 した場合、純度の高い銀薄膜は、熱や酸素の影響で凝集 し易いものであり、熱処理を行うことで、銀薄膜が白濁 したように見えてしまうという問題もある。

【0007】本発明者らは、上述した銀の欠点を補い、 高反射率の銀を実用レベルで提供する技術を、特願平7 -88798号にて提案しているものである。この技術 は、図3中の点線で囲まれたB部を拡大した図4に示す ように、反射膜41を、混合酸化物薄膜45および混合酸化 物薄膜47にて銀合金薄膜46を挟持した3層構造とするも のであり、銀合金薄膜の表面を混合酸化物で覆うため、 銀合金薄膜が保護されるというメリットを有するもので ある。

# [0008]

【発明が解決しようとする課題】反射型液晶表示装置の

表示性能として、画面表示の際の「白」の明るさが最も 重要なポイントの一つとしてあげられる。「白」を明る くするためには、液晶の表示モードを、電圧を印加しな いときに、表示装置に入射した光が液晶物質を透過し、 透過光が反射膜31にて反射し表示画面が「白」に見え る、いわゆるノーマリーホワイトモードとし、かつ、光 を反射する反射膜31を、鏡のように全面ベタ状に(すな わち、全て電気的に繋がっている状態に)形成すること が望ましい。このとき、「白」の開口率が 100%である と定義するものである。

【0009】また、近年、液晶表示装置は高い表示品位が求められているものであり、このため、反射型液晶表示装置においては、反射膜の耐性向上の要求も高まっているものである。すなわち、反射膜の耐性が劣っていた場合、例えば周辺雰囲気中の水分(湿気)等により反射膜にシミ等の欠陥が発生し、表示欠陥や電極の断線等が生じ、表示品位が低下するためである。

【0010】しかるに、本発明者の上記提案による技術においては、反射膜である銀合金薄膜を電極として用いるべく、例えばストライプ状にパターニングするため光反射部が減り、「白」の開口率は 100%まで達せず85~90%の開口率となり、「白」の明るさが劣っているものであった。また、耐性という点においても、近年要求される性能を十分に満足しているとはいえず、例えば反射膜の端部等にシミ等の欠陥が発生し、表示欠陥や電極の断線等が生じたものである。

【0011】本発明は、上記の問題点に鑑みなされたもので、その課題とするところは、少なくとも、接着層と、銀合金薄膜と、1ないし2面以上のカラーフィルタとを、基板上に順次積層した反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板において、明るい画面表示が可能であり、かつ、耐性が高く表示欠陥が起こり難い反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板を提供することにある。

# [0012]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決すべく鋭意検討を行ったものである。その結果、 カラーフィルタ基板の端部に着目したものである。なぜ ならば、従来のカラーフィルタ基板においては、前述し た図4に示すように、反射膜41の一構成要素である銀合 金薄膜46は、カラーフィルタ基板の端面より露出してた 40 ものである。このため、図4に示す状態では、周辺雰囲 気中の水分(湿気)により、混合酸化物薄膜47および45 と、銀合金薄膜46との界面48、49が浸食され、これらの 層間の密着力不良が生じることを本発明者らは見いだし たものである。また、人手の接触あるいは、カラーフィ ルタ基板製造工程において、アルカリ洗浄後の水洗不足 等により、カラーフィルタ基板に、アルカリ(アルカリ 金属元素)が付着、残留していた場合、上述した層間の 密着力不良がより生じやすいことも、本発明者らは見い だしたものである。

4

【0013】本発明者らは、前記混合酸化物薄膜47および45と、銀合金薄膜46との界面が浸食される反応のメカニズムを検討中であり、浸食の際に生じる反応生成物の同定までは行っていない。しかし、この界面48、49部位において、銀が酸化され、同時に、混合酸化物が還元されることで水和物を形成しているおおよその状況は、後述するように、明らかとしているものである。

【0014】この界面における反応は、外気に露出した 銀合金薄膜46のパターン端部から進行するものである。 10 また、反応はかなり緩慢であり急激には進まないが、時 間が経過するにつれ、液晶物質を封止するシール部にま で達することもあり、その場合、液晶の封止のシール強 度が低下するものであり、液晶表示装置の動作上好まし いことではない。

【0015】本発明者らは以上の点から、液晶表示装置とすべく液晶セル化した、すなわち、電極が配設された一対の電極板間に液晶物質を封入したときに、反射膜のパターンのエッジ(端部)が基板端面より露出しないようにした反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板を提案するものである。

【0016】すなわち、請求項1に係わる発明は、少なくとも、接着層と、銀合金薄膜と、1ないし2面以上のカラーフィルタとを、基板上に順次積層した反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板において、1面毎のカラーフィルタにつき、銀合金薄膜が電気的に独立した1個のパターンよりなり、かつ、液晶表示装置とすべく液晶セル化した際、基板の端面より前記銀合金薄膜のパターンが露出しないことを特徴とするものである。

【0017】なお、上述したように本発明のカラーフィ30 ルタ基板においては、基板上に形成するカラーフィルタは、1面であっても、あるいは生産性等を考慮し多面付けとしても良い。基板上にカラーフィルタを多面付けした場合には、個々のカラーフィルタに相対するよう、カラーフィルタと略同一サイズであり、電気的に接続した1個のパターンとした(例えば、全面ベタ状とした)銀合金薄膜を、カラーフィルタと同数、基板上に形成するものである。

【0018】カラーフィルタを多面付けしたカラーフィルタ基板であった場合、カラーフィルタと同様にTFT (薄膜トランジスタ)マトリクスが多面付けして形成された基板を、個々のカラーフィルタとTFT (薄膜トランジスタ)マトリクスとが相対するよう重ね、しかる後、これら基板間に液晶を封入封止する。液晶の封入封止後、相対したカラーフィルタとTFT (薄膜トランジスタ)マトリクスとがセットとなるよう断裁、分割を行い、個々の液晶セルを得るものである。

【0019】この断裁、分割時に、後述する図1に示すように、銀合金薄膜の有効なパターンのエッジ(端部)を、基板の破断面より露出させないことが、本発明の主50 眼となるものである。なお、上述した「有効なパター

ン」とは、カラーフィルタパターンすなわち、画面表示 部に相対した、銀合金薄膜よりなる例えば全面ベタ状の パターンのことである。すなわち、カラーフィルタ基板 の製造時に、製造の目安とすべく形成された、例えば位 置合わせ用のアライメントマーク15、15'、バーニヤと 呼称される精度用パターン、または、断裁線等のパター ンは、上述した「有効なパターン」と電気的に独立して いれば、基板の破断面より露出していても構わないとい

を反射膜として用いることは、光の反射率の点で好まし い。しかし、これら銀系の薄膜は、ガラスやプラスチッ ク等よりなる基板に対して密着力が十分ではない。この ため、本発明者らは、基板への銀合金薄膜の密着性向上 のためには、基板への密着力のある金属薄膜、あるい は、金属酸化物薄膜を予め基板上に形成し、しかる後、 銀合金薄膜を形成すれば良いことを見いだしたものであ る。

【0021】すなわち、請求項2に係わる発明は、前記 接着層が、金属薄膜あるいは金属酸化物薄膜の少なくと も一方より選択される接着層であることを特徴とするも のである。

【0022】接着層は、アルミニウムやアルミニウム合 金、ニッケル・クロム合金、マグネシウム合金、チタン やタンタル等の高融点金属、あるいは、これらの合金に て金属薄膜として形成して構わない。または、接着層 は、酸化インジウム、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸 化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物にて、あるいは、こ れら金属酸化物の混合物にて、薄膜として形成しても構 わない。さらには、金属窒化物で形成しても構わない。

【0023】銀薄膜ないしは銀合金薄膜は、一般に、表 面に銀の硫化物を形成して変色しやく、また、柔らかく 傷つきやすいという欠点がある。これを補う目的で、銀 合金薄膜上に透明な金属酸化物膜を形成し、銀合金薄膜 を保護することが望ましい。

【0024】従って、請求項3に係わる発明は、カラー フィルタと銀合金薄膜との間に、金属酸化物薄膜を挿入 したことを特徴とするものである。

【0025】銀合金薄膜上に形成する金属酸化物薄膜 は、透明であり、かつ、イオン性の溶出物が少ないもの 40 ーフィルタ上に、透明樹脂によるオーバーコート層ある であれば、特に限定しない。例えば、元素の周期表4a 族、5a 族、3b 族、4b 族、あるいは、Zn (亜鉛) の酸化物、または、これら酸化物の混合酸化物であって も構わない。その中でも特に、酸化インジウム、酸化ス ズ、酸化亜鉛等の酸化物に、酸化セリウム、酸化チタン 等の高屈折率の酸化物を加えた混合酸化物が好適といえ

【0026】本発明に用いる金属酸化物は、金属酸化物 薄膜による銀の粒界拡散を避けるため(銀は金属酸化物 の粒界や表面を移動しやすい)、結晶粒のない、アモル 50 に見いだしているものである。その結果、本発明者ら

ファス状の金属酸化物薄膜であることが好ましい。

【0027】また、本発明者らは、銀薄膜と金属酸化物 薄膜が接触する構成においては、長期保存や(高温、髙 湿の条件下における)湿中テストの結果として、銀薄膜 と金属酸化物薄膜との界面が弱くなり、剥がれやすくな る傾向のあることを見いだしたものである。これにより 本発明者らは、水分(湿気)さらにはアルカリ金属元素 の存在下では、銀と酸化物の界面においては銀が酸化 (電子を放出) し、これにより、複雑な反応を伴いなが 【0020】前述したように、銀薄膜ないし銀合金薄膜 10 ら金属酸化物が影響を受けていることが明らかであると 判断したものである。従って、銀の電子放出を抑制する ことが、反射膜の耐性を上げるうえで重要であり、この 観点から、銀よりも仕事関数の高い金属を銀に添加した 銀合金薄膜を用いることが効果的であることを、本発明 者らは見いだしたものである。

> [0028] AGNE PERIODIC TABLE (元素周期律表) によれば、銀の仕事関数は4.28 e Vで あり、同様に、銅は4.47 e V、金は4.58 e V、ニッケル は4.84 e V、パラジウムは4.82 e V、プラチナ(白金) は5.29eVであり、これら、銀より仕事関数の高い金属 を銀に添加することが好ましい。但し、これら銀に添加 する金属の総量が5at%(原子パーセント)を越える と、銀合金薄膜の光反射率の低下が目立ち、かつ、金、 プラチナ、パラジウム等の貴金属は高価でありコスト的 にも影響が大きいため、銀に添加する金属の総量は5at % (原子パーセント) 以下が望ましい。

【0029】すなわち、請求項4に係わる発明は、銀合 金薄膜が、白金、パラジウム、金、銅あるいは、ニッケ ルのうちから1種以上選択された金属を添加した銀合金 30 よりなることを特徴とする。

【0030】前述したように、銀薄膜と金属薄膜が接触 する構成においては、水分およびアルカリ金属元素の存 在が反射膜に極めて悪い影響を与えるものである。この ため、反射膜の劣化を押さえる方策の一つとして、反射 膜が露出して水分と接触しないよう、透明樹脂によるオ ーバーコート層、あるいは、ITO(酸化インジウムと 酸化スズの混合酸化物)にて形成した透明電極等で、反 射膜を覆うことが好ましいといえる。

【0031】すなわち、請求項5に係わる発明は、カラ いは、透明電極の少なくとも一方を積層したことを特徴 とするものである。

【0032】次いで、以下に、請求項6に係わる発明の 説明を行う。本発明者らは、アルカリ金属元素を含むソ ーダガラスを基板として反射膜を形成した場合と、アル カリ金属元素を含まない無アルカリガラス(例えば、コ ーニング社製、7059材)を基板として反射膜を形成 した場合とでは、アルカリ金属元素を含むソーダガラス を基板とした反射膜の方が耐湿性が劣ることを、経験的

のである。

は、反射膜の耐性に、基板に含まれるアルカリ金属元素 が影響を及ぼすと推測したものである。

【0033】本発明者らは、この推測を確かめるべく、 以下に記すテストを行ったものである。まず、アルカリ 金属元素を含むソーダガラスをガラス基板とし、図11に 示すように、3層構造の反射膜11をガラス基板上に形成 したものであり、反射膜11の結晶状態を示す薄膜X線回 折データ71を、図7に示す。反射膜11は、後述する(実 施例)と同様に、スパッタリング法により形成したもの であり、混合酸化物薄膜25と混合酸化物薄膜27とで銀合 10 金薄膜26を挟持した3層構成としている。また、混合酸 化物薄膜25、27は、酸化インジウムを基材として、酸化 セリウム、酸化スズ、および酸化チタンを添加したもの であり、その組成は、酸素を除く金属元素換算で、セリ ウムを32at% (原子パーセント)、スズおよびチタンを 1~ 0.5at% (原子パーセント) とした。また、銀合金 は、銀に、金を1at% (原子パーセント) 、銅を 0.5at % (原子パーセント) 各々添加したものである。

【0034】次いで、上記反射膜11を形成した基板50 に、温度 120℃、湿度 100%、2 気圧の雰囲気中に10時 20 間放置するプレッシャークッカーテスト(PCT)を行 ったものであり、PCT後の3層構造の反射膜11の結晶 状態を示す薄膜X線回折データ72を、図7に示す。な お、図7および、後述する図8のグラフ図において、横 軸は、X線の回折角2θ(°)を、また、縦軸は回折強 度(CPS)を示している。

【0035】図7より分かるように、PCT前の反射膜 の結晶状態を示す薄膜X線回折データ71では、なだらか なピークが観察できるが顕著なピークは認められず、反 射膜に結晶化が進んでいるとは言えないものである。そ 30 れに対し、PCT後の反射膜の結晶状態を示す薄膜X線 回折データ72では、 $\theta$ を回折角として、 $2\theta$ が28°とな る付近に、明らかに顕著なピーク73(図7中の点線部) が現れており、反射膜に何らかの結晶物が出来ているこ とが分かった。

【0036】そこで、本発明者らは、顕著なピーク73を 発生させた結晶物としてアルカリ金属元素を想定したも のであり、確認テストとして、更に以下に記すテストを 行ったものである。

【0037】すなわち、硝酸インジウム粉末を、温度 4 40 00℃にて3時間熱処理し、酸化インジウム (In 2 O3 ) とした後の薄膜 X 線回折データ81と、硝酸イン ジウムと水酸化ナトリウム(NaOH)とを混合し、こ の混合物に、上述したと同じく温度400℃にて3時間熱 処理した後の薄膜X線回折データ82とを得たものであ る。図8に、酸化インジウム (In2 O3) 単体から得 られた薄膜X線回折データ81と、硝酸インジウムと水酸 化ナトリウム(NaOH)との混合物から得られた薄膜 X線回折データ82とを合わせて記す。

と水酸化ナトリウム (NaOH) との混合物は、2 f が 28°となる付近に顕著なピーク83(図8中の点線部)が 現れており、これは、図7に示した、薄膜X線回折デー タ72の顕著なピーク73と一致している。これより、図7 の薄膜X線回折データ72の顕著なピークは、Na (ナト

リウム) 化合物の結晶化により現れたものと判断したも

【0039】以上のテスト等より、本発明者らは、反射 膜を支持する基板が、アルカリ金属元素を含んでいた場 合(例えば基板が、アルカリ金属元素であるNa (ナト リウム)を含むソーダガラスであった場合)、周辺雰囲 気中の水分(湿気)のもとに、基板よりアルカリ金属元 素が溶けだし、アルカリ金属元素が反射膜に拡散してい くことを見いだしたものである。さらには、アルカリ金 属元素が反射膜に拡散すると、アルカリ金属元素が反射 膜を構成する銀合金薄膜にマイグレーションを引き起こ し、結果として反射膜を破壊してしまい、シミ、剥離等 の欠陥を生じさせることを、本発明者らは見いだしたも のである。

【0040】このため、本発明者らは、反射膜を支持す る基板がアルカリ金属元素を殆ど含まない、さらに好ま しくはアルカリ金属元素を全く含まなければ、基板の周 辺雰囲気中に水分(湿気)があっても、反射膜にシミ等 の欠陥が生じない、すなわち、反射膜の耐湿性が向上す ると考え本発明に至ったものである。

【0041】すなわち、請求項6に係わる発明は、基板 の表面あるいは、基板そのものが、実質的にアルカリ金 属元素を含まない材料により構成された基板であること を特徴とするものである。例えば、本発明に用いる基板 として、Na (ナトリウム) 等のアルカリ金属元素を含 有するソーダガラスよりも、例えばコーニング社製の7 059材や1737材といった、アルカリ金属元素を含 まない無アルカリガラスを用いることが好ましいもので ある。

【0042】次いで、本発明のカラーフィルタ基板は、 銀合金薄膜の膜厚を薄くすることにより、基板の裏面に 光源を配した半透過型のカラーフィルタ基板として使用 することも可能である。しかし、この場合、銀合金薄膜 の膜厚が薄いため、画素の形成されていない部位(非開 口部)では、基板裏面からの光が銀合金薄膜で遮光され ずに透過してしまうものである。これがため、暗い部屋 内で、上記半透過型としたカラーフィルタ基板を組み込 んだ液晶表示装置を使用すると、非開口部からの透過光 が目立ち、液晶表示装置の表示品位が低下してしまうも のである。

【0043】このため、本発明者らは、本発明のカラー フィルタ基板を半透過型のカラーフィルタ基板とする場 合、非開口部の透過光を無くし、かつ、少しでも色純度 を確保するため、銀合金薄膜の膜厚を厚くするととも

【0038】図8より明らかなように、硝酸インジウム 50 に、各画素の中央部領域に相対した銀合金薄膜部位に開

g

孔を設けることを提案するものである。

【0044】従って、請求項7に係わる発明は、カラーフィルタの画素と相対する部位の一部に開孔を形成することにより、基板裏面からの光の透過を可能とした銀合金薄膜であることを特徴とするものである。なお、カラーフィルタ基板を組み込む液晶表示装置の使用環境に応じて、カラーフィルタ基板を反射型、または、透過型として製造する場合、開孔の大きさ、位置等を適宜調整することで、容易に反射型、または、透過型に変えることが可能となる。

【0045】本発明においては、ITO(酸化スズと酸化インジウムの混合酸化物)からなる透明電極を、カラーフィルタ基板の構成要素として積層しても構わない。この透明電極は、スパッリング法、または蒸着法等により全面ベタ状に成膜した後、フォトリソグラフィ法等の公知の手段により所定のパターンに形成しても良く、あるいは、マスクスパッタリング法を用い、所定のパターン形状にて形成しても良い。なお、IPSと呼称される横電界方式を用いた液晶表示装置用のカラーフィルタ基板においては、上記の透明電極は形成しなくても良いの駆動電極として用いることも可能である。この時は、カラーフィルタやオーバーコートを薄く形成することにより、上記の透明電極を省略しても良い。

【0046】本発明に用いることの可能な基板は、透明な基板に限らず、白色あるいはその他の色に着色された基板であっても構わない。さらに、基板自体に、電気回路や、太陽電池、シリコンウェファー、アモルファスシリコンやポリシリコン、MIM(ダイオード素子)等の半導体素子が形成されていても構わない。また、反射膜30上に、楕円偏光を含む偏光板、λ/4波長板、位相差フィルム、光の散乱膜、マイクロレンズ、回折格子、あるいはホログラム等の光機能フィルムを、間接あるいは直接に形成しても構わない。

#### [0047]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施形態の例を 詳細に説明する。

<実施例1>図1に示すように、本実施例1に係わる反射型液晶表示装置用カラーフィルター基板1は、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板10(コーニング社製、1737材)上に順次積層された、反射膜11と、公知の顔料分散方式等で形成されたカラーフィルタ12と、アクリル系樹脂等によるオーバーコート層13と、厚さ140mmの透明電極14とによりその主要部が構成されている。ここで、反射膜11は、本発明の主旨に基づき、少なくともカラーフィルタ12の形成領域を覆うよう、かつ、基板10の端部より内側となるよう、全面ベタ状に形成している。なお、カラーフィルター基板の端部近傍には、反射膜11と独立した、位置合わせ用のアライメントマーク15、15、を形成しているものであり、これは、反射膜11の形

10

成の際に、同時に形成したものである。

【0048】図1の点線で囲まれたA部を拡大した図が図2である。図2に示すように、本実施例1に係わる反射膜11は、接着層である混合酸化物薄膜25(膜厚35nm)と、銀合金薄膜26(膜厚 150nm)と、混合酸化物薄膜27(膜厚70nm)とで形成した3層構成とした。なお、混合酸化物薄膜25、27は、酸化インジウムを基材として、酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンを添加したものであり、その組成は、酸素を除く金属元素換算で、セリウムを32at%(原子パーセント)、スズおよびチタンを1~0.5at%(原子パーセント)とした。また、銀合金は、銀に、プラチナを0.5at%(原子パーセント)、金を1 at%(原子パーセント)、銀を1 at%(原子パーセント)、

【0049】反射膜11は、スパッタリング装置を用い、真空状態にて 100℃以下の基板温度にて連続して積層したものであり、基板10上に反射膜11を形成後、 300℃の温度で1時間加熱する熱処理(アニール処理)を基板に施したものである。しかる後、公知の手法にて、カラーフィルタ12、オーバーコート層13、透明電極14を反射膜11上に順次積層成膜し、本実施例1に係わるカラーフィルター基板1を得た。

【0050】本実施例1のカラーフィルター基板1を、温度60℃、湿度95%とした高温、高湿の雰囲気中に500時間放置したが、反射膜11にはなんら外観の変化は生じず、シミ等の不良は発生しなかった。また、カラーフィルター12の形成前に、反射膜11の光反射率を測定したところ、光反射率は90%以上と良好であり、実用上問題のないものであった。

【0051】なお、本実施例1においては、銀合金薄膜26上に混合酸化物薄膜27を積層したが、混合酸化物薄膜27は省略しても構わない。また、本発明の反射膜11は、3層構成にて基板11全面に形成後、公知のフォトリソグラフィ法を用い、硫酸系のエッチング液等にてエッチングを行うことで、所望するパターン形状とすることができるが、その他に、所定の開口パターンを有する金属マスクを用いたマスクスパッタリング法を用い、所望するパターン形状とした反射膜11を形成しても構わない。

【0052】<実施例2>図9に示すように、本実施例402に係わるカラーフィルタ基板1は、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板90(コーニング社製、1737材)上に順次積層された、反射膜91と、公知の顔料分散方式で形成されたカラーフィルタ92と、アクリル系樹脂によるオーバーコート層93と、厚さ140nmの透明電極94とによりその主要部が構成されている。なお、本実施例2に係わる、反射膜91、カラーフィルタ92、オーバーコート層93、透明電極94は、上述した実施例1と構成、材質および形成方法を同一としたものである。

【0053】ここで本実施例2においては、カラーフィ 50 ルタ92の各画素の中央部と相対する反射膜91部位に、各

画素の有効面積の約5%に相当する直径40μmの丸い開 孔95を開けているものであり、基板90の裏面より照射し た光が開孔95を透過できるようにしている。なお、本実 施例2においては、基板90全面に3層構成とした反射膜 91を形成後、公知のフォトリソグラフィ法を用い、硫酸 系のエッチング液にてエッチングを行い反射膜91を所望 するパターン形状とする際に、開孔95も同時にエッチン グにて形成したものである。また、上記本実施例2のカ ラーフィルタ基板1をカラーフィルタ92側から見た平面 図が図10であり、各画素の中央部近傍に、反射膜91に設 10 ある。 けた丸い開孔95が示されている。なお、反射膜91に設け る開孔95の形状、大きさ、および、位置は、調節するこ とが可能であり、カラーフィルタ基板1の使用用途に応 じて適宜設定して構わない。

【0054】<比較例>次いで、参考のため、本発明の カラーフィルタ基板と従来のカラーフィルタ基板との比 較例を以下に記す。

【0055】本比較例においては、アルカリ金属元素を 含まない無アルカリガラス基板51と、アルカリ金属元素 を含有するアルカリガラス基板61との2種類の基板を用 20 い、各々の基板につき反射膜を形成したものである。

【0056】すなわち、無アルカリガラス基板51として 石英ガラスを、また、アルカリ金属元素を含有するアル カリガラス基板61としてソーダガラスを用いたものであ る。各々の基板に対し、上述した実施例1に記したと同 じ3層構成の反射膜11を積層形成し、しかる後、上記の 実施例1と同様の工程にて反射膜のパターン化、および アニール処理等を行い、基板の異なる2種類の反射膜11 を得たものである。なお、本比較例においては、銀合金 % (原子パーセント) 各々添加した組成とし、混合酸化 物薄膜の組成は上記の実施例1と同様とした。また、本 比較例においては、銀合金薄膜の膜厚を厚くすると反射 光が強くなり観察しづらくなるため、銀合金薄膜の膜厚 を14nmと薄くしたものであり、膜厚35nmの混合酸化物薄 膜にて銀合金薄膜を挟持したものである。

【0057】次いで、石英ガラスを基板51とする反射膜 (本発明のカラーフィルタ基板に係わる反射膜) を、温 度 120℃、湿度 100%、圧力 2 atmとした高温多湿高圧 試験器内に10時間放置したものであり、放置後の反射膜 40 が低下したものである。しかし、本発明においては、反 の形状を模式的に示す図面が図5である。また、同様 に、アルカリガラスを基板61とした反射膜を、温度 120 ℃、湿度 100%、圧力 2 atmとした高温多湿高圧試験器 内に10時間放置したものであり、放置後の従来の反射膜 の形状を模式的に示す図面が図6である。なお、図5、 図6ともに、例えばストライプ状にパターン化した反射 膜部位を部分的に拡大(1000倍)した平面図を示してい るものであり、パターン化した反射膜 11aおよび 11bの 間より、下地となったガラス基板51 (ガラス面60) およ びガラス基板61 (ガラス面70) が露出して見えているも 50 を示す断面説明図。

12

のである。なお、図6のX-X'線における断面は図11 と略同一となるものであるが、図5の断面も同様に略同 ーとなっているものである。

【0058】図5に示すように、本発明の反射膜では、 反射膜 11a、 11bのパターンエッジ53部に変化は見られ ない。しかし、図6に示すアルカリガラスを基板61とし た反射膜では、反射膜 11a、 11bのパターンエッジ63部 は、ソーダガラスから溶けだしたアルカリ金属元素によ り劣化を生じており、シミ状の欠陥を生じていたもので

【0059】本発明者らは、シミ状の欠陥が生じていた パターンエッジ63部に、SIMSによる分析を行ったも のであり、その結果、混合酸化物表面と、混合酸化物薄 膜と銀合金薄膜との界面とに、Na(ナトリウム)、K (カリウム)、Ca (カルシウム) 等のアルカリ金属元 素を集中して検出した。

[0060]

【発明の効果】上述したように、本発明により、アルミ ニウムを用いた反射膜より高反射率で、かつ、高信頼性 を有する反射型液晶表示装置用カラーフィルタ基板を提 供することが可能となる。すなわち、反射膜を構成する 銀合金薄膜の端部(エッジ)が外気にさらされないた め、周辺雰囲気中の水分(湿気)やアルカリ金属元素の 影響による反射膜の劣化が防止され、カラーフィルタ基 板の耐性が大幅に向上するものである。

【0061】また、従来のアルミニウムを用いた反射膜 では、アルミニウムがアルカリ性溶液により溶解するた め、カラーフィルタ基板の製造工程において、例えばカ ラーフィルタの形成前にアルカリ性溶液を用いた洗浄が を、銀に、金を1at%(原子パーセント)、銅を 0.5at 30 出来ない等種々の制約があった。しかるに、本発明に係 わる反射膜は、銀合金薄膜を使用し、かつ、銀合金薄膜 が保護されているため、そのようなアルカリによる制約 が解消されたものであり、反射膜を形成後、カラーフィー ルタを形成する後工程に支障なく移行することが可能と なり、生産効率、生産性が向上する等のメリットを有す ろものである。

> 【0062】さらに加えて、反射膜がアルミニウムであ った場合、カラーフィルタ等の有機材料を反射膜上に積 層すると、有機材料の屈折率の関係で反射膜の光反射率 射膜に銀合金薄膜を用いるため、カラーフィルタ等の有 機材料を反射膜上に積層しても、有機材料の影響を受け ず、光反射率の低下が生じない等、本発明は実用上優れ ているといえる。

[0063]

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカラーフィルタ基板の一実施例を示す 断面説明図。

【図2】本発明のカラーフィルタ基板の一実施例の要部

【図3】従来のカラーフィルタ基板を用いた反射型液晶 表示装置の一例の要部を示す断面説明図。

【図4】従来のカラーフィルタ基板の一例の要部を示す 断面説明図。

【図5】本発明のカラーフィルタ基板に耐性テストを実施した後の様子を示す拡大図。

【図 6 】従来のカラーフィルタ基板に耐性テストを実施 した後の様子を示す拡大図。

【図7】X線回折データの一例を示すグラフ図。

【図8】X線回折データの他の例を示すグラフ図。

【図9】本発明のカラーフィルタ基板の他の実施例を示す断面説明図。

【図10】本発明のカラーフィルタ基板の他の実施例の 要部を示す平面図。

【図11】ソーダガラス上に形成した反射膜の一例を示す断面説明図。

#### 【符号の説明】

1、2・・・・・・・・・カラーフィルタ基板

14

10、30、40、50、51、61、90・・基板

11、31、41、91・・・・・・反射膜

12、32、92・・・・・・・・カラーフィルタ

13、33、43、93・・・・・・オーバーコート層

14、34、36、94・・・・・・透明電極

15・・・・・・・・・・アライメントマーク

25、27、45、47・・・・・・・混合酸化物薄膜

26、46・・・・・・・・・・・・・・・銀合金薄膜

**35・・・・・・・・・・TFT素子** 

10 37・・・・・・・・・・・・・・・・偏光フィルム

38・・・・・・・・・・・光制御フィルム

39・・・・・・・・・・・・液晶

48、49・・・・・・・・・界面

53、63・・・・・・・・・パターンエッジ

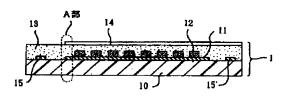
60、70・・・・・・・・・ガラス面

71、72、81、82・・・・・・ X線回折データ

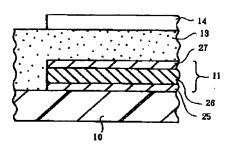
73、83・・・・・・・・・ピーク

95・・・・・・・・・・・・・・・・・ 開孔

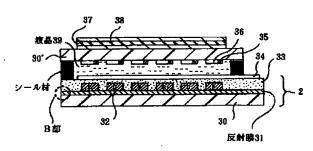
# 【図1】



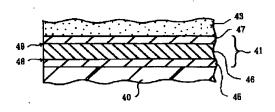
# 【図2】



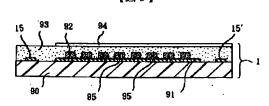
【図3】



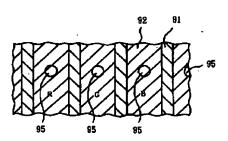
[図4]



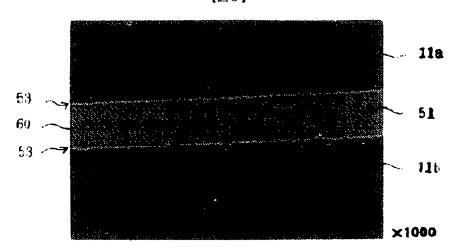
【図9】



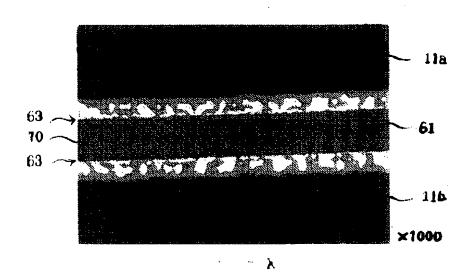
【図10】

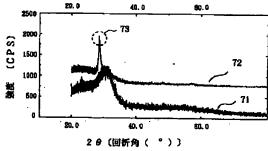


【図5】

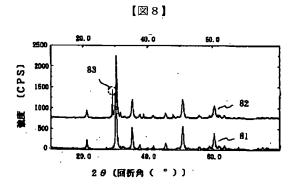


【図6】





【図7】



【図11】

